

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-35665

(P2000-35665A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
// C 0 7 C 309/65		C 0 7 C 309/65	
309/71		309/71	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-130374

(22) 出願日 平成11年5月11日 (1999.5.11)

(31) 優先権主張番号 特願平10-145099

(32) 優先日 平成10年5月11日 (1998.5.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 596072302

市村 國宏

神奈川県横浜市青葉区藤が丘2-23-16

(72) 発明者 市村 國宏

神奈川県横浜市青葉区藤が丘2-23-16

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(54) 【発明の名称】 酸増殖剤及び感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 長期熱安定性にすぐれた酸増殖剤及びそれと光酸発生剤とを含有する感光性組成物を提供する。

【解決手段】 架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式 (1)

【化1】

$$-\text{O}-\text{S}-\text{O}_2-\text{R} \quad (1)$$

(式中、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基を示す)
で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物からなる酸増殖剤。前記酸増殖剤と光酸発生剤を含有してなることを特徴とする感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式(1)

【化1】



(式中、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基を示す)で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物からなる酸増殖剤。

【請求項2】 該架橋炭素環が、ビシクロ炭素環である請求項1の酸増殖剤。

【請求項3】 該ビシクロ炭素環が、2, 7, 7-トリメチルビシクロ〔3, 1, 1〕ヘプタンである請求項2の酸増殖剤。

【請求項4】 該ビシクロ炭素環が、ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタンである請求項2の酸増殖剤。

【請求項5】 2位の炭素原子に水酸基が結合し、3位の炭素原子にスルホナート基が結合しているビシクロ炭素環化合物からなる酸増殖剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの酸増殖剤と光酸発生剤を含有してなることを特徴とする感光性組成物。

【請求項7】 光酸発生剤に対する増感剤を含有してなることを特徴とする請求項6の感光性組成物。

【請求項8】 酸反応性物質を含有する請求項6又は7の感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水酸基とスルホナート基を有する架橋炭素環化合物からなる酸増殖剤及びそれと光酸発生剤とを含有する感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感光性組成物は、光反応によって生じる化学的な構造変化を光学的に検出する画像形成材料として用いたり、モノマーやプレポリマーの光硬化によって表面被覆処理に用いるなど、多方面に実用化されている。感光性組成物における感光速度、感光波長領域、解像性は多様であり、目的に応じて適切なこれらの特性が選択され、それに適した感光性組成物が選ばれる。しかし、それぞれ以下のような本質的な問題点が存在していた。写真製版技術などにおけるように、大量、かつ、高解像性を示す感光性材料として、高分子材料を主成分とする感光性樹脂が広範囲にわたって用いられている(山岡亜夫、永松元太郎編、「フォトポリマー・テクノロジー」、日刊工業新聞社(1988年)参照)。高分子系感光性材料は解像性に優れているだけでなく、光反応の選択によって広範囲の感光波長領域が設定できるし、また、比較的安価に製造できるなどの多くの利点を有する。しかしながら、感光速度は銀塩感光性材料に比較す

るときわめて低く、もっとも高感度な高分子系感光性材料と言えども、銀塩材料が示す感光速度の千分の一にも達していないのが現状である。これまでに、高分子系感光性材料の感光速度を向上させるために、さまざまな試みがなされてきた。その中で、化学増幅型フォトレジスト材料は、高分子に化学的あるいは物理的に結合あるいは混合した酸反応性分子を光化学反応で発生する酸を触媒として変換することを原理とするので、高感度化が図られる。しかしながら、実際には感度の向上に限界があるのが実情である。この化学増幅型フォトレジスト材料の飛躍的な高感度化を実現する原理として、酸増殖反応が提案されている(特開平第8-248561号)。すなわち、光化学反応で生成する酸の触媒作用によって熱化学反応が引き起こされ、それによって新たに酸をみずから発生して自己触媒的に酸を増殖するものである。このような機能を有する酸発生剤は酸増殖剤と呼ばれる。つまり、一つの酸分子が一つの酸増殖剤分子を分解して一つの酸を発生することができれば、一回の反応で一つの酸分子が増殖して、計2つの酸分子となる。この反応が連鎖的に起これば、酸の発生はねずみ算的に増えることになる。このような特性を持つ酸増殖剤を化学増幅型フォトレジストに添加すれば、急激に酸が増えるから、塩基性物質による酸触媒反応の停止も抑制できるし、副反応による酸の消失も防止でき、さらには酸触媒反応を大幅に加速することができ、感度を向上させることが可能である。酸増殖剤はそれ自体酸で分解しやすい化合物であり、これを含有する感光材料を実用に供するためには、熱的に安定で、長期保存にも変質しないことが不可欠である。自己触媒的に分解するためにこの反応は爆発的に起こるから、酸増殖剤自体の保存安定性、感光材料としての保存安定性を確保することが必須である。酸増殖剤としては、これまでに、アセト酢酸エステル誘導体(K. Arimitsu et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 37 (1998))、ケタールスルホナート誘導体(K. Kudoh et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 280, 307 (1996))、1, 2-ジオールモノスルホナート誘導体(S. Noguchi et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 315 (1997))が知られている。しかしながら、これらはいずれも十分な保存安定性が保証されていない。冷所での保存が不可欠であるとされている。1, 2-ジオールスルホナート誘導体、たとえば、シクロヘキサン1, 2-ジオールモノスルホナート類はこれまでに報告されている酸増殖剤の中でも熱的な安定性が良いが、長期熱安定性に劣り、長期に室温に保存することにより分解するという問題を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期熱安定

性にすぐれた酸増殖剤及びそれと光酸発生剤とを含有する感光性組成物を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来の酸増殖剤について種々に研究の結果、一般的に、1, 2-ジオールモノスルホナートは、ヒドロキシ基が隣接基関与にかかわりうるために、熱的な安定性に欠けるものと考えた。したがって、このような隣接基関与を抑制すべく、1, 2-ジオールモノスルホナート骨格を架橋炭素環構造にし、分子構造を剛直にすることによって、熱的な安定性を向上させることができることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。即ち、本発明によれば、架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式(1)

【化2】

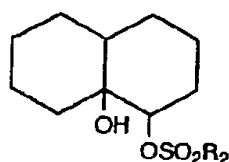


(式中、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基を示す)で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物からなる酸増殖剤が提供される。また、本発明によれば、前記酸増殖剤と光酸発生剤を含有してなることを特徴とする感光性組成物が提供される。

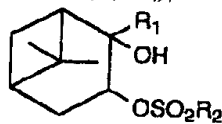
【0005】

【発明の実施の形態】本発明の酸増殖剤は、架橋炭素環骨格構造を有することを特徴とする。このようなものには、複数の炭素環、通常、2~6、好ましくは2~3の炭素環を有する架橋炭素環が包含される。また、この架橋炭素環には、置換基、例えば、メチル基やエチル基、プロピル基等の炭素数1~6、好ましくは1~3の低級アルキル基や低級アルコキシ基等が結合していてもよく、また、二重結合等の不飽和結合を有していてもよい。このような架橋炭素環は、その分子内に架橋結合が存在し、分子が剛直化されたものであり、熱安定性の向上した酸増殖剤を与える。

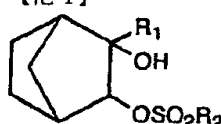
【0006】本発明の酸増殖剤は、その架橋炭素環上に、水酸基と、その水酸基が結合している炭素原子の隣



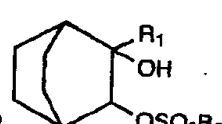
(a)



(b)



(c)



(d)

【0008】前記式において、Rは前記と同じ意味を有し、R¹は水素原子、脂肪族基又は芳香族基を示す。脂肪族基には、鎖状又は環状(架橋環状を含む)のアルキル基又はアルケニル基が包含され、芳香族基には、アリール基やアリールアルキル基が包含される。それらの脂肪族基及び芳香族基はハロゲン原子やアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

接位の炭素原子に下記一般式(1)で表されるスルホナート基を有する。

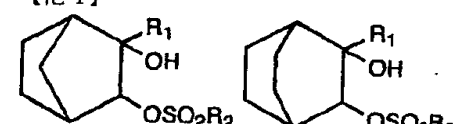
【化3】



前記式において、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基を示す。脂肪族基には、鎖状又は環状(架橋炭素環状を含む)のアルキル基及びアルケニル基が包含される。脂肪族基の炭素数は、通常、1~12、好ましくは1~8である。芳香族基は、単環又は多環構造のものであってよく、この芳香族基には、アリール基及びアリールアルキル基が包含される。複素環基は、単環又は多環構造のものであってよく、その複素環基には、従来公知の各種の複素環化合物から誘導されるものが包含される。前記脂肪族基、芳香族基及び複素環基は、ハロゲン、炭化水素オキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。前記脂肪族基及び芳香族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アシル、ヘキシル、ビニル、プロピレン、アリル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ビスシクロ炭化水素基、トリシクロ炭化水素基、フェニル、トリル、ベンジル、フェネチル、ナフチル、ナフチルメチル及びそれらの置換体が挙げられる。前記複素環基としては、各種の複素環化合物、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール等の1つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール等の2つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、ピラン、ピロン、クマリン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン等の1つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタルジン等の2つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物等から誘導された各種のものが挙げられる。

【0007】本発明による好ましい酸増殖剤の構造例を以下に示す。

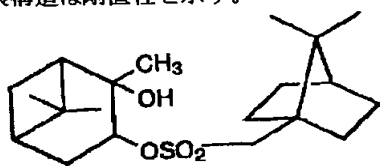
【化4】



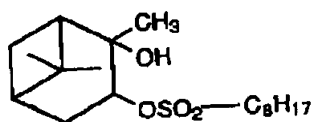
前記脂肪族基の炭素数は1~12、好ましくは1~8である。芳香族基は、単環又は多環構造であることができる。R¹は脂肪族基又は芳香族基であるのが好ましい。

【0009】前記ビスシクロ化合物(デカリン)(a)は、その1, 6位に架橋結合を有し、また、ビスシクロ化合物(b)はその1, 3位に架橋結合を有し、ビスシクロ化合物(c)、(d)はその1, 4位に架橋結合を有す

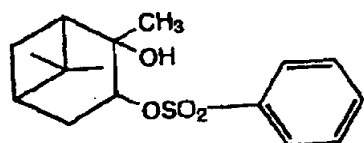
る。従って、これらのビシクロ化合物において、そのシクロヘキサン環のコンホーメーション変化は高度に抑制され、その環構造は剛直性を示す。



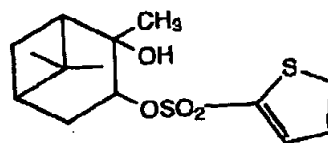
(1)



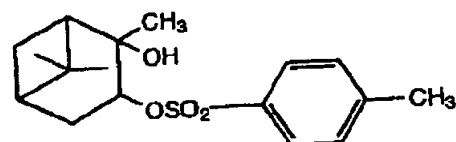
(2)



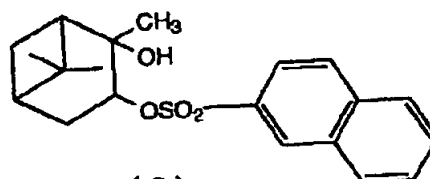
(3)



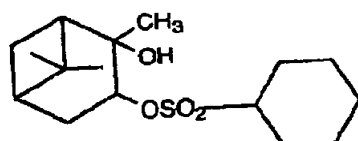
(4)



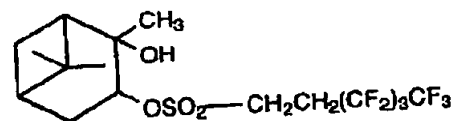
(5)



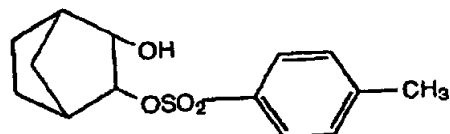
(6)



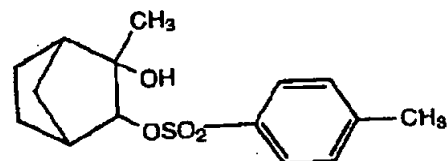
(7)



(8)



(9)



(10)

【0011】本発明の酸増殖剤は、酸触媒反応によって分解して再び酸 (RSO_3H) を発生する。一回の反応で1つの酸が増えて、反応の進行に伴って加速的に反応が進む。発生した酸自体が自己分解を誘起するために、ここで発生する酸の強度は酸解離定数、 pK_a 、として3以下、とくに、2以下であることが望ましい。これより弱い酸であれば、自己分解を引き起こすことができない。このような反応によって遊離される酸 (RSO

【0010】本発明の酸増殖剤の具体例を以下に示す。

【化5】

$_3\text{H}$) として、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-プロモベンゼンスルホン酸、*p*-ニトロベンゼンスルホン酸、2-チオ

フェンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸などをあげることができる。本発明の酸増殖剤は加熱により連鎖的に分解させることができる。

【0012】本発明の化合物は、対応するジオール化合物に対応するスルホン酸のハロゲン化物を作用させることによって容易に合成される。このジオール化合物にはシス、トランス2つの異性体が存在するが、シス異性体の方が熱的に安定であり、好適に用いられる。本発明の化合物は、酸が共存しない限り安定に保存できる。

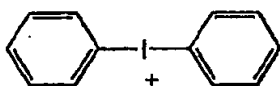
【0013】本発明の酸増殖剤は、これを光酸発生剤と組合せて用いることにより、感光性組成物とすることができる。この感光性組成物は、これに光を照射すると、その光酸発生剤から酸が遊離し、この酸が酸増殖剤を分解し、そしてこの分解により生成した遊離酸が酸増殖剤を分解して遊離酸を生成する。このようにして、この組成物は、光の照射により、それに含まれる酸増殖剤が連

鎖的に分解し、多数の遊離酸分子を生成させる。

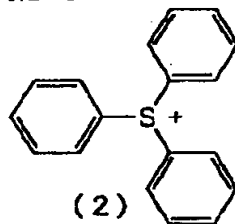
【0014】前記光酸発生剤としては、光の照射により酸を生成するものであれば任意のものを用いることができる。一般的には、化学増幅型フォトリソグレイストや光カチオン重合に利用される化合物が好適に用いられる（有機エレクトロニクス材料研究界編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に好適な光酸発生剤の例を以下に挙げる。また、これらの光酸発生剤の感光波長領域を拡大するために、適宜光増感剤を共存させることもできる。

【0015】（1）芳香族オニウム化合物
ジアゾニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- の塩を挙げることができる。具体的な例を以下に示す。

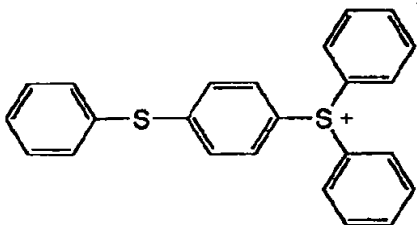
【化6】



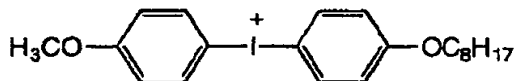
(1)



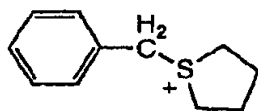
(2)



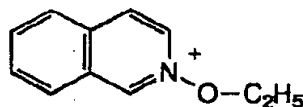
(3)



(4)



(5)

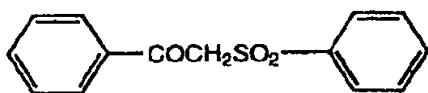


(6)

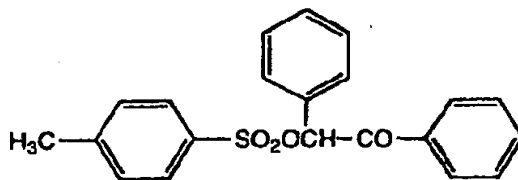
【0016】（2）スルホン化物
スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができる。

る。具体的な化合物を以下に例示する。

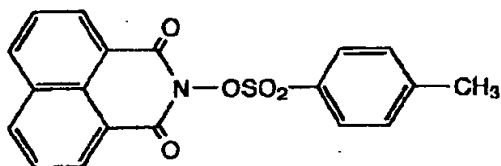
【化7】



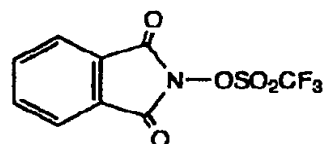
(1)



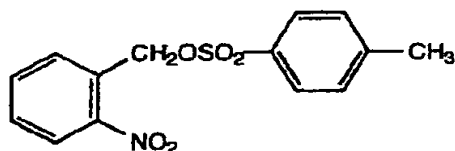
(2)



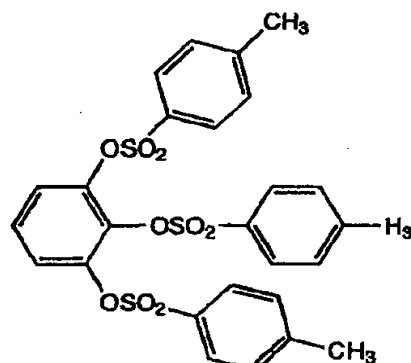
(3)



(4)



(5)



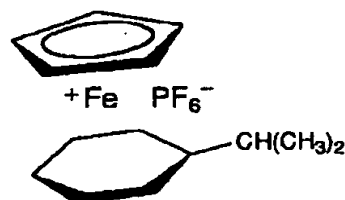
(6)

【0017】 (3) 鉄アレン錯体を挙げるができる。



(1)

【化8】



(2)

【0018】本発明の感光性組成物は、酸反応性物質を含有することができる。このような酸反応性物質は、従来良く知られているもので、各種のものがある（有機エレクトロニクス材料研究界編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、199～201ページ参照）。その多くは有機合成化学における脱保護基の反応を利用している（T. W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley & Sons (1981) 参照）が、具体的な例を以下に示す。第1に、酸反応性残基を側鎖あるいは主鎖に有する高分子物質を挙げるができる。酸反応性残

基としては、カルボン酸の第2級、第3級エステル、テトラヒドロピラニルエステル、炭酸第3級エステル、トリアルキルシリル基やテトラヒドロピラニル基で保護されたフェノール性あるいはN-メチロール性水酸基が好適に用いられる。これらは、酸的作用によって脱保護反応が起こって極性の高いカルボン酸やフェノールが生成するので、露光部の高分子は極性溶媒やアルカリ水溶液に可溶化する。前記酸反応性残基を側鎖又は主鎖に有する高分子物質を含む本発明の感光性組成物は、コーティング材料として用いることができ、その組成物によって形成された高分子膜（フィルム）は、感光性を有し、この高分子膜を露光すると、その露光部は可溶性部に変換

される。

【0019】第2に、酸反応性低分子化合物を含有する高分子化合物を挙げることができる。ここでは、酸反応性低分子化合物は樹脂化合物の溶解性を低減する効果を有するものであって、溶解抑制剤と呼ばれる。溶解抑制剤として、アセタール化合物、ケタール化合物、カルボン酸の第3級エステル、テトラヒドロピラニルエステル、炭酸第3級エステル、トリアルキルシリル基やテトラヒドロピラニル基で保護されたフェノール類、ピナコール誘導体などを挙げることができる。これらの溶解抑制剤を含有する樹脂化合物として、たとえば、ノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、メタクリル酸共重合体、N-メチロールマレイミド共重合体などをあげることができる。低分子化合物はこれらの樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を阻害する効果を持つが、酸の作用で分解することによって、この溶解抑制効果が失われて高分子はアルカリ可溶化となる。前記酸反応性低分子化合物を含有する高分子化合物を含む本発明の感光性組成物は、コーティング材料として用いることができ、その組成物によって形成された高分子膜(フィルム)は、感光性を有し、その高分子膜を露光すると、その露光部は可溶性部に変換される。

【0020】第3に、酸触媒により縮合反応を生起する架橋剤含有高分子を挙げることができる。酸触媒によってカチオンを形成して縮合反応を起こす架橋剤として、2つの縮合性反応残基、例えば、アルコール残基、メラニン残基、N-メチロールイミド残基、アセタール残基、ビニルエーテル残基等を含有する化合物を挙げることができる。また、生成したカチオンと反応する高分子としては、水酸基を有する高分子、たとえば、p-ヒドロキシスチレンの重合体、ノボラック樹脂、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の重合体等を挙げることができる。また、前記縮合反応性基とフェノール基を合わせ持った高分子は、それ自体で酸触媒によって架橋を起こすので、本発明に都合がよい。

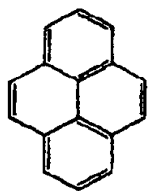
【0021】第4に、酸触媒によって重合する残基を持

つ高分子が挙げられる。カチオン重合性残基として、エポキシ基、オキシタン残基、ビニルエーテル基、イソプロペニルフェニル基、環状オルソエステル基などをあげることができる。第5に、カチオン重合性モノマーあるいはプレポリマーが挙げられる。カチオン性モノマーとしては、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、環状オルソエステル基等を有する化合物を挙げることができる。

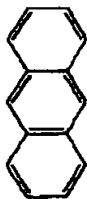
【0022】次に、本発明の感光性組成物の調製方法を以下に述べる。酸反応性単位を持つ低分子物質を含有する樹脂あるいはそれ自体が酸反応性である高分子化合物に、それに対して0.5~20重量%の光酸発生剤、および、0.1~20重量%の酸増殖剤を添加する。上記の光酸発生剤の多くは酸とともにラジカル種を発生するので、酸反応性物質とともに、ラジカル重合性モノマーやプレポリマーを混和することもできる。さらには、顔料、染料などを適宜添加してもよい。前記(1)~

(3)に挙げた光酸発生剤の多くは紫外線の作用によって始めて酸を発生するが、適切な光増感剤を添加することによって、より長波長の光の照射によって酸を発生することができる。そこで、本発明による光酸発生剤と酸増殖剤とからなる感光性組成物に、その光酸発生剤に対する光増感剤を添加することによって、高感度の感光性材料を製造することができる。このために用いられる光増感剤としては従来公知のもの、例えば、光酸発生剤が芳香族ヨードニウム塩であれば、ピレン、アントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)-1,8-ジメトキシアントラセンなどの多環状芳香族化合物の他に、ジアルキルアミノ基で置換された色素化合物を用いることができる。これらを以下に例示する。このような光増感剤を添加した感光性組成物は、光増感剤が吸収する光によって感光性を示す。

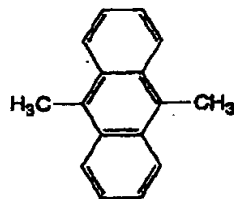
【化9】



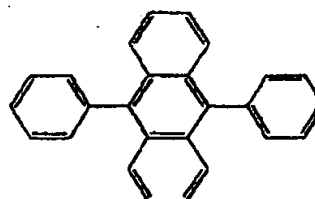
(1)



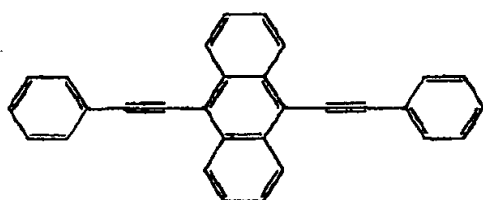
(2)



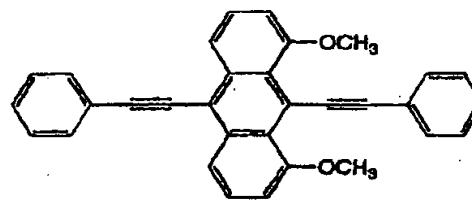
(3)



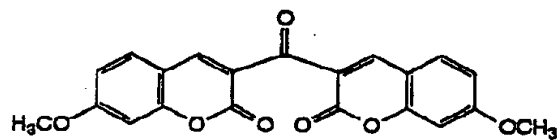
(4)



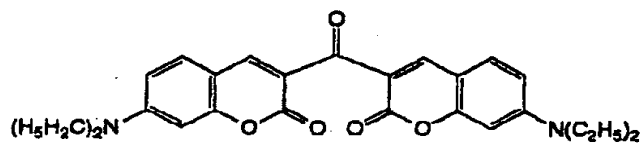
(5)



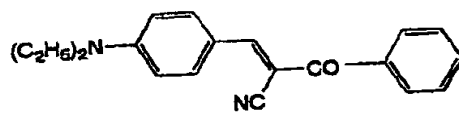
(6)



(7)

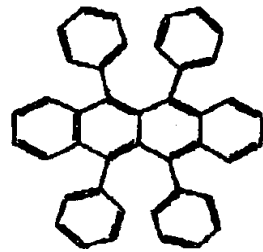


(8)

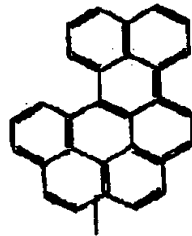


(9)

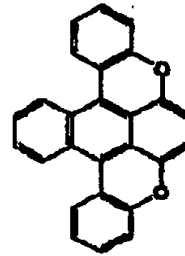
【化10】



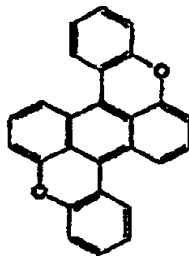
(10)



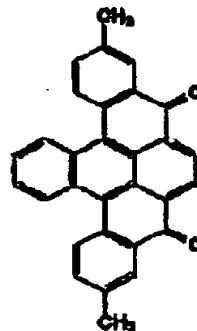
(11)



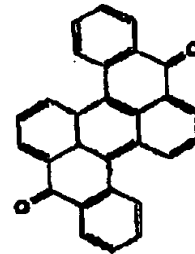
(12)



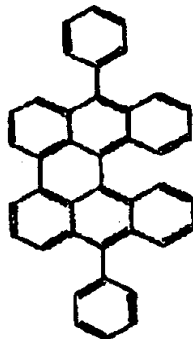
(13)



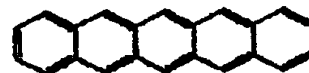
(14)



(15)



(16)



(17)

【0023】組成物中の各配合成分を均一に分散するために、それぞれの配合成分を液状に溶解することが好ましい。これらの組成物を膜状にしてから露光して潜像としての酸を発生させる。ついで、加熱（ポストバーク）処理を行って酸増殖剤の連鎖的な分解を促すとともに、酸触媒反応によって酸反応性物質の構造変化を引き起こす。酸増殖剤の連鎖的な分解を生じさせるための加熱処理の条件は、露光エネルギー、用いる酸に活性な残基の種類、高分子の種類、などによって変動するが、その加熱温度は60度から150度の範囲、より好ましくは80度から130度の範囲である。加熱時間は10秒から10分、より好ましくは30秒から5分である。これ以上加熱時間が短いと酸触媒反応が十分には引き起こされないし、この範囲を越える時間では酸増殖剤が副反応を引き起こす場合があるし、また、生産性に欠ける。酸反応性物質を含む樹脂あるいはそれ自体が酸反応性である

樹脂の構造変化に伴う露光と加熱処理前後における物性、たとえば、溶解性、硬度、膜厚、粘性などの変化を利用する。

【0024】

【発明の効果】本発明の酸増殖剤及びそれを含む感光性組成物は以下のような特徴を有する。

(1) 保存安定性が高く、しかも感光性材料の感度が大幅に向上されるので、高感度画像形成材料に用いることができる。

(2) 光照射と加熱処理を組み合わせることによって、光硬化樹脂の架橋効率が大幅に向上するので、紫外線硬化型塗料、インク、表面コーティング剤などに効果的に用いることができる。顔料分散した光硬化剤からなる塗膜では、光吸収が表面層でしか起こらないため硬化が不十分あるいは内部ではまったく起こらないが、本発明によれば、光照射後の加熱処理によって硬化を完全にする

ことができる。

(3) 酸の発生量は酸増殖剤によって大幅に増大されるから、光酸発生剤の使用量を低減することができる。その結果、光は感光層内部まで十分に浸透することができるから、感光層の厚みを大幅に増大させることが可能となる。

(4) 光増感剤を添加することによって、高感度の感光材料が製造できる。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0026】比較例1

架橋構造を持たない単環型酸増殖剤である1-フェニル-1-ヒドロキシ-2-(p-トルエンスルホニルオキシ)シクロヘキサンを重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱した。250分後に急に分解が始まり、350分で完全に分解反応が終結した。

【0027】実施例1

シス-2, 3-ピナンジオール1.00g (5.9mmol)、トリエチルアミン1.5mlおよび4-ジメチルアミノピリジン20mgをジクロロメタン6mlに溶解し、氷浴中で攪拌した。そこにジクロロメタン5mlに溶解した1-オクタンスルホニルクロリド1.25g (5.9mmol)の溶液を滴下した。この溶液を室温で一日攪拌し、¹H-NMRスペクトルでほぼ原料が無くなったことを確認した後、クラッシュアイスを加えて1時間攪拌した。この溶液をジクロロメタンで抽出、有機層を2.4N塩酸、続いて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた液体をカラムクロマトグラフィー(充填剤;シリカゲル(ワコーゲルC-200)、展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=4:1)で精製することにより1.63gのシス-3-(オクタンスルホニルオキシ)-2-ピナノール(10)を無色の液体として得た。収率 80%。

【0028】¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89 (t, J=7Hz, 3H, CH₂-CH₃), 0.99 (s, 3H, C(OH)-CH₃), 1.2-2.7 (m, 25H, CH, CH₂, C-(CH₃)₂ and OH), 3.1-3.3 (m, 2H, S-CH₂), 5.03 (dd, J=6, 10Hz, 1H, O-CH)

IR (NaCl) (cm⁻¹): 3541 (O-H), 1334, 1160 (S=O)

C₁₈H₃₄O₄Sとしての計算値: C, 62.39; H, 9.89; S, 9.25%。分析値: C, 61.84; H, 9.55; S, 9.02%。この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかつ

た。

・【0029】実施例2

シス-2, 3-ピナンジオール1.00g (5.9mmol)を、トリエチルアミン1.5mlおよび4-ジメチルアミノピリジン20mgをジクロロメタン6mlに溶解し、氷浴中で攪拌した。そこにジクロロメタン5mlに溶解した(+)-10-カンファースルホニルクロリド1.47g (5.9mmol)の溶液を滴下した。この溶液を室温で二日間攪拌した。この溶液をジクロロメタンで抽出、有機層を2.4N塩酸、続いて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた液体をカラムクロマトグラフィー(充填剤;シリカゲル(ワコーゲルC-200)、展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=4:1)で精製することにより、0.73gのシス-3-(+)-10-カンファースルホニルオキシ)-2-ピナノール(9)を無色の結晶として得た。

収率 32%

融点 92.5-94℃

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.92 (s, 3H, C(OH)-CH₃), 0.99 (s, 3H, C-(CH₃)₂), 1.12 (s, 3H, C-(CH₃)₂), 1.2-2.6 (m, 19H, CH, CH₂ and C-(CH₃)₂), 2.93 (s, 1H, OH), 3.41 (AX, J=15Hz, 2H, S-CH₂), 5.09 (dd, J=6, 10Hz, 1H, O-CH)

IR (KBr) (cm⁻¹): 3527 (O-H), 1745 (C=O), 130, 114 (S=O)

元素分析: C₂₀H₃₂O₅Sとしての計算値: C, 62.47; H, 8.39; S, 8.34%。分析値: C, 62.20; H, 7.85; S, 8.43%。この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0030】実施例3

シス-2, 3-ピナンジオール1.00g (5.9mmol)を、トリエチルアミン1.5mlおよび4-ジメチルアミノピリジン20mgをジクロロメタン6mlに溶解し、氷浴中で攪拌した。そこにジクロロメタン5mlに溶解したp-トルエンスルホニルクロリド1.12g (5.9mmol)の溶液を滴下した。この溶液を室温で一日攪拌し、クラッシュアイスを加えて1時間攪拌した。これをジクロロメタンで抽出、有機層を2.4N塩酸、続いて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた液体をカラムクロマトグラフィー(充填剤;シリカゲル(ワコーゲルC-200)、展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=4:1)で精製することにより、1.46gのシス-3-(p-トルエンスルホニル

オキシ) -2-ピナノール (13) を無色の結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) (ppm) :
0.93 (s, 3H, C(OH)-CH₃), 1.22 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.26 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.4-2.4 (m, 7H, CH, CH₂ and OH), 2.46 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.88 (dd, J=6, 10Hz, 1H, O-C H), 7.36 (d, J=8Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, J=8Hz, 2H, Ar-H)

IR (KBr) (cm^{-1}) : 3556 (O-H), 1362, 75 (S=O) 元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ としての計算値: C, 63.72; H, 6.30; S, 10.00

分析値: C, 63.82; H, 6.52; S, 9.92%

収率 80%

融点 74-75.5℃

この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0031】実施例4

実施例3とまったく同様にして、シス-2, 3-ピナジオール、トリエチルアミンおよび4-ジメチルアミノピリジンのジクロロメタン溶液に、ベンゼンスルホンクロリドのジクロロメタン溶液を氷冷化滴下し、同様な処理により1.35gのシス-3-(2-ナフタレンスルホンオキシ)-2-ピナノール (11) を無色の結晶として得た。

収率 80%

融点 65℃

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ としての計算値: C, 62.72; H, 5.93; S, 10.45%

分析値: C, 62.88; H, 5.82; S, 10.62%

この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0032】実施例5

実施例3とまったく同様にして、シス-2, 3-ピナジオール、トリエチルアミンおよび4-ジメチルアミノピリジンのジクロロメタン溶液に、2-チオフェンスルホンクロリドのジクロロメタン溶液を氷冷化滴下し、同様な処理により1.49gのシス-3-(2-チエニルスルホンオキシ)-2-ピナノール (12) を無色の結晶として得た。

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ としての計算値: C, 53.22; H, 6.37; S, 20.21%

分析値: C, 53.03; H, 6.59; S, 19.8

7%。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 0.94 (s, 3H, C(OH)-CH₃), 1.21 (s, 3H, C-(CH₃)₂), 1.27 (s, 3H, C-(CH₃)₂), 1.5-2.4 (m, 7H, CH, CH₂, OH), 4.92 (dd, J=5.9, 9.6Hz, 1H, O-CH), 7.16 (dd, J=3.7, 5.1Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (dd, J=1.4, 5.1Hz, 1H, Ar-H), 7.78 (dd, J=1.4, 3.7Hz, 1H, Ar-H)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3544 (OH遊離), 3412 (OH会合), 3106 (ArC-H), 1368 (S=O), 1173 (S=O)

収率 85%

融点 86.5-87.5℃

この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0033】実施例6

実施例3とまったく同様にして、シス-2, 3-ピナジオール、トリエチルアミンおよび4-ジメチルアミノピリジンのジクロロメタン溶液に、2-ナフタレンスルホンクロリドのジクロロメタン溶液を氷冷化滴下し、同様な処理により1.85gのシス-3-(2-ナフタレンスルホンオキシ)-2-ピナノール (14) を無色の結晶として得た。

収率 85%

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{S}$ としての計算値: C, 66.65; H, 6.43; S, 8.88%

分析値: C, 66.83; H, 6.59; S, 8.57%

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.91 (s, 3H, C(OH)-CH₃), 1.22 (s, 6H, C-(CH₃)₂), 1.4-2.4 (m, 6H, CH, CH₂), 2.43 (s, 1H, OH), 4.96 (dd, J=6, 10Hz, 1H, O-CH), 7.6-8.1 (m, 6H, Ar-H), 8.53 (s, 1H, Ar-H)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3544 (OH遊離), 3417 (OH会合), 3109 (ArC-H), 1355 (S=O), 1178 (S=O)

融点 100.5-101.5℃

この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、20時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0034】実施例7

実施例3とまったく同様にして、シス-2, 3-ノルボルナンジオール、トリエチルアミンおよび4-ジメチルアミノピリジンのジクロロメタン溶液に、p-トルエン

スルホルニルクロリドのジクロロメタン溶液を氷冷化滴下し、同様な処理により1.85gのシス-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ノルボルナン(17)を無色の結晶として得た。

C₁₄H₁₈O₄Sとしての計算値：C, 59.56; H, 6.43; S, 11.34%

分析値：C, 59.82; H, 6.59; S, 11.23%。

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0.9-2.0 (m, 6H, CH and CH₂), 2.2-2.3 (m, 2H, C-CH₂), 2.38 (d, J=4Hz, 1H, OH), 2.46 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.79 (dt, J=2, 5Hz, 1H, (OH)-CH), 4.34 (dd, J=2, 5Hz, 1H, (OTs)-CH), 7.35 (d, J=8Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (d, J=8Hz, 2H, Ar-H)

IR (KBr) (cm⁻¹) : 3545, 3373 (O-H), 1355, 1189 (S=O)

収率 85%

融点 66-68℃

この化合物を重クロロホルムに溶解してNMR管中に封入して100℃に加熱したが、15時間後にもまったく変化が観察されなかった。

【0035】実施例8~25

番号	酸増殖剤を記述した実施例	酸増殖剤の添加量 (モル%)	感度向上度 (相対感度)	コントラスト (γ値)
実施例8	実施例1	5	3.0	5.7
実施例9	実施例1	10	7.5	12.6
実施例10	実施例1	15	9.0	9.6
実施例11	実施例2	5	1.3	11.2
実施例12	実施例2	10	4.5	15.6
実施例13	実施例2	15	4.5	9.0
実施例14	実施例3	5	3.8	4.9
実施例15	実施例3	10	9.0	9.6
実施例16	実施例3	15	6.4	11.3
実施例17	実施例4	5	4.2	5.2
実施例18	実施例4	10	9.3	10.2
実施例19	実施例4	15	7.5	11.6
実施例20	実施例5	5	5.3	6.3
実施例21	実施例5	10	9.2	10.2
実施例22	実施例5	15	7.2	12.0
実施例20	実施例6	5	4.3	6.3
実施例21	実施例6	10	7.1	10.2
実施例22	実施例6	15	5.2	12.0
実施例23	実施例7	5	1.8	19.7
実施例24	実施例7	10	1.2	7.8
実施例25	実施例7	15	2.5	14.0

【0037】実施例26

ポリ(tert-ブチルメタクリレート)を酸反応性高分子として用い、このポリマーとこのポリマー中のモノ

ポリ(tert-ブチルメタクリレート)を酸反応性高分子として用い、このポリマーと、このポリマー中のモノマー単位に対して2モル%の光酸発生剤である(4-フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートを含むシクロヘキサン溶液を調製した。このポリ(tert-ブチルメタクリレート)を含む溶液は、そのポリマー400mgを10mLのシクロヘキサンに溶解して調製した。このポリマー溶液に、実施例1から実施例7までに示した酸増殖剤を5, 10, 15モル%それぞれ添加して感光性組成物の溶液とした。この溶液を1000rpm, 30秒の条件でシリコンウエハー上にスピン塗布し、100℃で30秒加熱してプリベークを施した。この塗膜に313nmの光を照射した後に100℃でポストベーク処理を施し、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2wt%水溶液に1分間浸漬して現像した。水で洗浄して乾燥し、膜厚を測定して感度曲線を求めた。こうして得られた感度特性を表1にまとめて示す。相対感度は、酸増殖剤が存在しないにおける感度を1としたときの値である。また、感度曲線からコントラスト特性を表すγ値の合わせて示してある。

【0036】〔酸増殖剤を添加したポリ(tert-ブチルメタクリレート)の感光特性〕

【表1】

マー単位に対して10モル%の光酸発生剤であるジフェニルヨードニウムトリプレートを含むシクロヘキサン溶液を調製した。ポリ(tert-ブチルメタクリレー

ト)の溶液は、そのポリマー500mgを10mLのシクロヘキサンに溶解して調製した。この溶液に、実施例3に示した酸増殖剤を15wt%および光増感色素としての9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンを5wt%それぞれ添加して感光性組成物の溶液とした。この溶液を1000rpm、30秒の条件でシリコンウエハー上にスピン塗布し、100℃で30秒加熱してプリベークを施した。この塗膜に436nmの光を照射した後に100℃で90秒間ポストベーク処理を施した。この塗膜は酸触媒反応によってtert-ブチル基が脱離し、膜厚が約35%減じる。この膜厚の減少に対する露光エネルギー量の効果を求めて感度曲線とした。光増感色素がない場合には、436nm光照射後にはま

ったく膜厚の減少は認められなかった。また、酸増殖剤が存在しない場合には、光増感色素の存在下でも50mJ/cm²の露光エネルギーで13%、600mJ/cm²の露光エネルギーでも25%の膜厚の減少にとどまっていた。それに対して、酸増殖剤が存在する場合には、10mJ/cm²の露光エネルギーで膜厚減少は完結していた。

【0038】実施例27

実施例26とまったく同様な操作で、光増感色素としての9,10-ビス(フェニルエチニル)-1,8-ジメトキシアントラセンを用いて感光性組成物を調製し、感度曲線を求めた。6mJ/cm²の露光エネルギーで膜厚減少は完結していた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C07C 309/73
309/74

識別記号

F I

C07C 309/73
309/74

テ-マコ-ド(参考)